

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

5/9/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000657491

WPI Acc No: 1969-60311Z/196800

Borate and fluoride-free glass compsns. - for textile fibres

Patent Assignee: OWENS-CORNING FIBERGLASS CORP (OWEN)

Number of Countries: 004 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 713224	A					196800 B
FR 1589410	A					197031
GB 1209244	A	19701021				197041
CA 868413	A					197116

Priority Applications (No Type Date): US 68703569 A 19680207; US 67628523 A 19670405

Title Terms: BORATE; FLUORIDE; FREE; GLASS; COMPOSITION; TEXTILE; FIBRE

Derwent Class: F01; L01

International Patent Class (Additional): C03C-013/00

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2002 Thomson Derwent. All rights reserved.

© 2002 The Dialog Corporation

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE
DU DÉVELOPPEMENT INDUSTRIEL
ET SCIENTIFIQUE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

⑪ 1.589.410

BREVET D'INVENTION

- ②① N° du procès verbal de dépôt 146.985 - Paris.
②② Date de dépôt 4 avril 1968, à 14 h 35 mn.
Date de l'arrêt de délivrance 31 mars 1970.
④⑥ Date de publication de l'abrégé descriptif au
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle. 8 mai 1970 (n° 19).
⑤① Classification internationale C 03 c 13/00.

⑤④ Compositions à base de verre et plus particulièrement fibres textiles de verre.

⑦② Invention : Ralph Lester Tiede et Fay Vanisle Tooley.

⑦① Déposant : Société dite : OXENS CORNING FIBERGLAS CORPORATION, résidant aux
États-Unis d'Amérique.

Mandataire : Cabinet Malémont.

③① Priorité conventionnelle :

Err. 20. — 1971. Classif. internat. : C 03 c 13/00. — Erratum au brevet n° 1.589.410.

Le nom de la société étant erroné, il faut remplacer les lignes du titre par les suivantes :

Déposant : Société dite : OWENS CORNING FIBERGLAS CORPORATION, résidant aux
États-Unis d'Amérique.

1589410

La présente invention a pour objet des compositions à base de verre, et plus particulièrement des fibres textiles de verre, renfermant de la silice et de l'alumine.

Les brevets américains 2.334.961 et 2.571.074 décrivent de telles compositions. Cependant, à l'exception du cas des verres très spéciaux, les recherches dans le domaine des compositions à base de verre ne font que commencer et la plupart des progrès déjà apportés concernant les domaines du traitement des fibres où des compositions d'encollage et d'ap-
10 prêts ont été développées pour améliorer les produits textiles, les étoffes, les tissus industriels et décoratifs, de telle sorte que de nouvelles applications ont été données aux fibres de verre. Des études ont également été faites dans le domaine des creusets, filières, refroidisseurs à ailettes
15 et des moyens pour contrôler l'atmosphère dans la zone d'étirage, mais des améliorations supplémentaires sont vivement recherchées et sont tout à fait nécessaires.

Le rapport liquide-viscosité des compositions à base de verre destinées à être converties en fibres à l'échel-
20 le commerciale constitue l'un des facteurs critiques pour les producteurs de fibres. Les exigences pour la production des fibres continues (films textiles) sont plus astreignantes que celles des fibres discontinues (laine de verre).

Les utilisations actuelles nécessitent une résistance
25 ce aux températures élevées, une solidité supérieure, une résistance à l'abrasion accrue et une longévité chimique augmentée.

Une résistance aux acides supérieure à celle offerte par les fibres textiles commercialement disponibles dans le passé est maintenant nécessaire. Le besoin en constante aug-
30 mentation de fibres fines demande une précision toujours croissante dans le contrôle de l'opération d'étirage, de la viscosité et de l'homogénéité du verre.

Le verre est, de préférence, formé à partir de ma-

tériaux naturels dont le prix de revient est bas et dont la fusion produit peu de dégagement gazeux polluant l'atmosphère. Toutefois, la production à grande échelle par des installations industrielles a abouti à un risque de pollution de l'air et a même obligé à prendre des mesures législatives destinées à enrayer ce danger.

Il a même été affirmé que des fluorures et du B_2O_3 sous forme de gaz et provenant des fabriques de verre pouvaient affecter la vie végétale autour de ces installations industrielles.

L'invention a pour objet de fournir des compositions améliorées, de haute résistance et de haut module, qui puissent être fabriquées à l'échelle commerciale sous forme de fibres convenant pour toutes les utilisations de ces fibres.

L'invention a également pour objet d'augmenter la longévité des fibres et particulièrement la longévité vis-à-vis des acides.

L'invention a aussi pour objet de fournir des compositions à base de verre améliorées exemptes de borates, fluorures et autres matériaux volatils ou condensables.

L'invention a encore pour objet de fournir des compositions à base de verre améliorées ayant une résistance et un module d'élasticité plus grands que ceux des fibres de verre commerciales connues.

L'invention a enfin pour objet de fournir des compositions à base de verre formées par simple combinaison de minéraux naturels et n'incluant aucun ingrédient rare ou coûteux.

Ces buts sont réalisés par les compositions selon l'invention qui renferment de 50 à 98% de silice, de 5 à 32 % d'alumine, le complément étant constitué par de la chaux ou de la magnésie ou de la chaux et de la magnésie et des impuretés accidentelles, la silice et l'alumine représentent au

1589410

3

total 70 à 88 % de la composition, tous les pourcentages étant exprimés en poids. Il faut noter que selon ces proportions, les taux de chaux et de magnésie ne peuvent être simultanément nuls, mais qu'il y a au moins 14 % de chaux et/ou de magnésie seules ou combinées.

Ces compositions sont exemptes d'alcalins, de B_2O_3 et de fluorures à l'exception de traces possibles qui n'ont pas été ajoutées à dessein. Elles peuvent être mises sans difficulté sous forme de fibres par des procédés commerciaux.

Il est connu que les fibres de silice résistent bien aux températures élevées, mais sont difficiles à obtenir. La silice, l'alumine, la chaux et/ou la magnésie sont combinées dans les proportions indiquées pour donner des compositions ayant un rapport viscosité-température avantageux et un taux favorable de dévitrification pour la production de fibres continues.

Exemple 1

	SiO_2	60 parties en poids
20	Al_2O_3	20 - -
	Ca O	12 - -
	Mg O	5 - -
	Liquidus	1318° C

Cette composition à base de verre a été fondue à partir d'une charge et convertie en fibres par passage du verre à travers les nombreux orifices d'une filière à une température d'environ 1450° C. Ces fibres sont produites par des filières ayant environ 800 orifices chacune et le diamètre des fibres obtenues est de l'ordre de 20 μ . La résistance à la tension des fibres vierges est en moyenne de $42 \cdot 10^3$ kg/cm² et leur module d'élasticité environ de $26,5 \cdot 10^4$ kg/cm² comme on l'a déterminé en mesurant l'élongation de la fibre chargée.

1589410

Exemple 2

	SiO_2	60	parties en poids	
	Al_2O_3	15	-	-
	Ca O	20	-	-
5	Mg O	5	-	-

Les fibres ont été formées à partir de la composition décrite ci-dessus en faisant passer un courant de verre fondu à travers une filière maintenue à la température de 1275°C . Le liquidus de ce verre est 1232°C .

10 Exemple 3

	SiO_2	55	parties en poids	
	Al_2O_3	15	-	-
	Ca O	25	-	-
	MgO	5	-	-

15 Cette composition a été mise sous forme de fibres en faisant passer la masse fondue à travers une filière maintenue à la température de 1345°C . Le liquidus de ce verre est 1240°C .

Exemple 4

20	SiO_2	65	parties en poids	
	Al_2O_3	15	-	-
	Ca O	10	-	-
	Mg O	10	-	-

Le liquidus de ce verre est 1332°C . Les fibres
25 ont été formées en faisant couler le verre fondu à travers une filière maintenue à la température de 1400°C .

Exemple 5

	SiO_2	50	parties en poids	
	Al_2O_3	30	-	-
30	Ca O	10	-	-
	Mg O	10	-	-

Le liquidus est 1380°C . Les fibres de verre ont été formées à partir d'une masse fondue en faisant passer le verre à travers une filière formant ainsi des coulées de

1589410

5

verre fondu qui sont étirées en fibres de verre.

Exemple 6

	SiO ₂	60 parties en poids		
	Al ₂ O ₃	25	-	-
5	CaO	10	-	-
	MgO	5	-	-

Le liquidus de cette composition est 1360° C. Les fibres de verre sont produites par passage de courants de verre à travers une filière à une température de 1440° C et ces coulées sont ensuite étirées et transformées en fibres par enroulement sur une bobine.

Exemple 7

	SiO ₂	55 parties en poids		
	Al ₂ O ₃	20	-	-
15	CaO	5	-	-
	MgO	20	-	-

Le liquidus de cette composition vitreuse est de 1344° C. Les fibres sont produites par passage du verre fondu à travers une filière et les coulées de matériaux fondu sont étirées en fibres.

Exemple 8

	SiO ₂	55 parties en poids		
	Al ₂ O ₃	30	-	-
	CaO	5	-	-
25	MgO	10	-	-

Les fibres sont formées de la même façon qu'il est dit plus haut.

Exemple 9

	SiO ₂	55 parties en poids		
30	Al ₂ O ₃	20	-	-
	CaO	20	-	-
	MgO	5	-	-

1589410

6

Le liquidus de ce verre est 1349° C. Les fibres sont facilement obtenues par le procédé classique.

Exemple 10

	SiO_2	65 parties en poids		
5	Al_2O_3	10	-	-
	CaO	20	-	-
	MgO	5	-	-

Le liquidus de cette composition vitreuse est 1340° C. Les fibres sont produites par passage du verre à
10 travers une filière et étirage de ces coulées en fibres.

Les fibres de verre sont produites à partir de compositions à base de verre conçues de telle façon qu'elles soient essentiellement exemptes d'alcalins, de fluorures, d'oxydes de bore et autres matériaux volatils et/ou condensa-
15 bles de ce genre. Ces impuretés peuvent être présentes à l'état de traces (fractions de pourcentage) mais elles ne sont pas ajoutées à dessein bien qu'elles puissent être détectées par les techniques analytiques actuelles.

Les compositions décrites plus haut sont mises
20 sous forme de fibres suivant la pratique classique actuelle comprenant la fusion des composants dans un four, le passage de cette matière fondue à travers des filières donnant la formation de multiples coulées de verre qui sont étirées en fibres individuelles. Deux cents fibres, huit cents fibres et
25 jusqu'à mille fibres ou plus, sont étirées à partir d'une seule filière.

Ces fibres sont rassemblées en un brin qui est enroulé autour d'une bobine, telle que décrite dans le brevet US 2.391.870 au nom de Mr Beech. Les fibres sont transformées
30 en brins et les brins sont combinés pour former des fils suivant les procédés courants de torsion et de filage. Les fibres de l'Exemple 1 ont été testées de façon approfondie. Ces fibres sont supérieures aux fibres de verre courantes

1589410

(verre "E") comme le montre le Tableau 1 :

	Verre ordinaire	Exemple 1	% d'amélio- ration
5 Résistance à la tension kg/cm ²	361.10 ²	420.10 ²	13 %
Modulo d'élasticité kg/cm ²	7350.10 ²	8680.10 ²	18 %
10 Longévité chimique de la fibre (perte de poids) 7 jours à 90° C			
eau	1,1	0,44	60 %
H ₂ SO ₄ 50 %	8,9	0,54	84 %
15 Résistance des échantillons à la flexion en kg/cm ²			
sec	123,1.10 ²	127,3.10 ²	3,4 %
humide	94,4.10 ²	105,4.10 ²	11,7 %
20 % de rétention	76,7	82,8	8,0 %

Pour établir la longévité chimique, les fibres de verre "E" et les fibres de l'Exemple 1 ont été soumises à une immersion de 7 jours à 90° C dans l'eau et dans l'H₂SO₄ à 50 % et la perte de poids a été mesurée. Les fibres de l'invention montrent respectivement une amélioration de 60% et 94 % par rapport au verre "E". La résistance des éprouvettes à la flexion a été étudiée en utilisant un test dérivé de celui employé pour les fibres de polyester renforcées et se présentant sous forme de mèche. Les fibres utilisées pour faire ces éprouvettes ont été encollées par une solution aqueuse renfermant de l'acétate de polyvinyle, du vinyltrichlorosilane et des lubrifiants.

Les fibres de verre "E" sous forme de mèches et celles de l'Exemple 1 également sous forme de mèches sont regroupées en éprouvettes par encollage avec la solution décrite ci-dessus.

Une comparaison directe de la résistance à la

flexion est exposée dans le tableau 1. La résistance à la tension est améliorée de 13 %, le module d'élasticité de 18 % et la ténacité. La résistance à la flexion des échantillons est réduite de 11,7 % quand celles-ci ont été plongées pendant 4 heures dans l'eau distillée bouillante.

Les améliorations des propriétés physiques permettent d'atteindre des résultats supérieurs lorsque les fibres sont utilisées pour renforcer les matières plastiques et lorsqu'elles sont utilisées dans les nombreuses autres applications auxquelles sont destinées ces fibres. Des utilisations variées peuvent leur être données. Par exemple, les fibres sont utilisées pour fabriquer des filtres servant à retenir les solides entraînés par les masses d'air sortant des fours ou d'autres équipements industriels. Les fibres sont appropriées pour fabriquer ces filtres à fumées en raison de leur résistance aux températures élevées et à leur longévité améliorée.

Ces fibres sont spécialement adaptées pour renforcer les résines, les caoutchoucs ou d'autres matières destinées aux applications aérospatiales du fait de leur module accru, de leur résistance à la tension élevée et de leur résistance aux hautes températures. Ces fibres conviennent spécialement pour les réservoirs d'emmagasinage et les conduites en raison de leur longévité au contact des acides et de l'eau. Ces fibres peuvent être mélangées avec d'autres fibres de verre ou avec des fibres variées de polyamide, polyester ou d'autres résines pour conduire à des propriétés uniques et particulières.

Les produits suivants sont parmi ceux obtenus à partir des fibres selon l'invention : retoris, acouvillons, brins choqués, nattes, fils pour l'utilisation aérospatiale et décorative; fils pour la papeterie, fils enrobés, fils électriques et armatures pour panneaux. Les verres selon l'invention sont originaux car il est possible de les convertir en

fibres bien qu'ils soient proches du domaine des compositions de verre ayant un rapport viscosité-température défavorable pour la production de fibres continues. Elles sont originales car il est possible de les mettre sous forme de fibres à l'échelle commerciale alors que d'autres compositions à base de silice, alumine, chaux et magnésie ne peuvent être transformées aisément en fibres textiles continues suivant des méthodes commerciales. Le verre peut être produit à partir de grès, d'argile, de dolomie si l'on désire la composition de l'Exemple 1. Il n'est pas besoin de B_2O_3 coûteux. Pour cette raison, de tels verres sont économiques et possèdent des propriétés améliorées qui n'étaient pas atteintes par les compositions à base de verre antérieures utilisées dans les procédés de production de fibres continues.

Les brins et les fils ou les tissus produits à partir de ces fibres peuvent être nettoyés à chaud à des températures supérieures à celles utilisées couramment pour nettoyer les tissus de verre "E". La température critique de ces fibres est $110^\circ C$ supérieure à celle des fibres de verre "E". La formation de bourre et de duvet est moindre pendant l'ourdissage de ces fils, avant le tissage ou au cours de la fabrication du papier. Les compositions sont spécialement adaptées pour la formation de fibres continues, mais elles peuvent naturellement être utilisées aussi pour produire des fibres textiles courtes.

Un fil continu est composé de multiples filaments continus et fins dont le nombre varie suivant les exigences particulières. Ces filaments continus sortent du four à une vitesse supérieure à 3200 mètres/minute. Les filaments d'une mèche ou d'un faisceau sont disposés parallèlement et suivant les procédés courants ils sont retordus, filés et bobinés. Les mèches sont filées par deux ou plus, puis tissées, donnant ainsi des étoffes et des rubans. La plupart des brins de filaments continus sont usinés avec une composition convenable.

1589410

10

Par exemple, un apprêt acido-huile à 2 % est appliqué sur les filaments pour améliorer les opérations de manufacture et de fabrication. D'autres ensimages sont appliqués en vue d'utilisations spéciales.

Il va de soi par ailleurs que le mode de réalisation de l'invention qui vient d'être décrit ne l'a été qu'à titre d'exemple non limitatif et que des modifications peuvent être apportées dans l'esprit et la portée de l'invention.

10

R É S U M É

1°) Compositions à base de verre et plus particulièrement de ces textiles de verre, renfermant de la silice et de l'alumine, caractérisées en ce qu'elles renferment de 50 à 65 % de silice, de 5 à 32 % d'alumine, le reste étant de la chaux, de la magnésie ou de la chaux et de la magnésie et des impuretés accidentelles, le total de silice et d'alumine allant de 70 à 86 %, tous les pourcentages étant exprimés en poids.

2°) Compositions à base de verre selon 1°, caractérisées en ce qu'elles renferment 60 % de silice, 20 % de Al_2O_3 , le reste étant des oxydes d'alcalino-terreux obtenus à partir de la dolomie, tous les pourcentages étant exprimés en poids.

3°) Compositions à base de verre selon 1°, caractérisées en ce qu'elles renferment 60 % de silice, 20 % Al_2O_3 , 12 % CaO et 2 % MgO .

4°) Compositions à base de verre selon 1°, caractérisées en ce qu'elles renferment 60 % de silice, 15 % Al_2O_3 , 20 % CaO et 5 % MgO .

5°) Compositions à base de verre selon 1°, caractérisées en ce qu'elles renferment 55 % de silice, 15 % d'alumine, 15 % de chaux et 5 % de magnésie.

6°) Compositions à base de verre selon 1°, caractérisées en ce qu'elles renferment 55 % de silice, 15 % d'alumine, 10 % de chaux et 10 % de magnésie.

1589410

7°) Compositions à base de verre selon 1°, caracté-
risées en ce qu'elles renferment 60 % de silice, 30 % d'alumine,
10 % de chaux et 10 % de magnésie.

8°) Compositions à base de verre selon 1°, caracté-
risées en ce qu'elles renferment 60 % de silice, 25 % d'alumine,
10 % de chaux et 5 % de magnésie.

9°) Compositions à base de verre selon 1°, caracté-
risées en ce qu'elles renferment 55 % de silice, 20 % d'alumine,
5 % de chaux et 20 % de magnésie.

10 10°) Compositions à base de verre selon 1°, caracté-
risées en ce qu'elles renferment 55 % de silice, 30 % d'alumine,
5 % de chaux et 10 % de magnésie.

11°) Compositions à base de verre selon 1°, caracté-
risées en ce qu'elles renferment 55 % de silice, 20 % d'alumine,
15 20 % de chaux et 5 % de magnésie.

12°) Compositions à base de verre selon 1°, caracté-
risées en ce qu'elles renferment 65 % de silice, 10 % d'alumine,
20 % de chaux et 5 % de magnésie.